

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02302302 A**(43) Date of publication of application: **14.12.90**

(51) Int. Cl.

**C01B 3/34****B01D 53/14****B01D 53/34****B01J 20/02****H01M 8/06**(21) Application number: **01123575**(22) Date of filing: **16.05.89**(71) Applicant: **OSAKA GAS CO LTD**

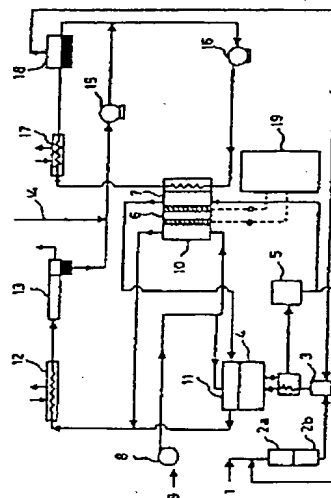
(72) Inventor: **OKADA OSAMU**  
**TABATA TAKESHI**  
**MASUDA MASATAKA**  
**TAKAMI SUSUMU**  
**IPPONMATSU MASAMICHI**

**(54) POWER GENERATION SYSTEM OF FUEL CELL****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To prevent deterioration of water vapor-improved catalyst and make possible to operate cell for a long period of time by highly desulfurizing sulfur in fuel gas supplied into a fuel electrode of a fuel cell in a desulfurizer filled with Cu-Zn based desulfurizing agent and a hydrogenated desulfurizer.

**CONSTITUTION:** The objective power generation system of fuel cell is composed of a desulfurizer desulfurizing raw fuel 1 and a improving device 4 with water vapor improving-desulfurized raw fuel to fuel gas mainly containing hydrogen, etc. Said desulfurizer is composed of a hydrogenated desulfurizer 2a and a desulfurizer 2b filled with Cu-Zn based desulfurizing agent. Then sulfur content of raw fuel highly desulfurized by the desulfurizer is made to be 25ppb.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&amp;Japio



## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-302302

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>C 01 B 3/34  
B 01 D 53/14  
53/34

識別記号

1 2 6

庁内整理番号

8216-4G  
8516-4D  
6816-4D※

⑭ 公開 平成2年(1990)12月14日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池発電システム

⑯ 特 願 平1-123575

⑰ 出 願 平1(1989)5月16日

⑱ 発 明 者 岡 田 治 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

⑲ 発 明 者 田 畑 健 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

⑳ 発 明 者 増 田 正 孝 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

㉑ 発 明 者 高 見 晋 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

㉒ 出 願 人 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号

㉓ 代 理 人 弁理士 廣瀬 孝美

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

燃料電池発電システム

## 2. 特許請求の範囲

1. 原燃料を脱硫する脱硫装置と脱硫された原燃料を水素主成分の燃料ガスに改質する水蒸気改質装置とを少なくとも有する燃料電池発電システムにおいて、脱硫装置が水添脱硫器と銅-亜鉛系脱硫剤を充填した脱硫器とで構成されることを特徴とする燃料電池発電システム。
2. 脱硫装置により、原燃料の硫黄含有量を5 p p b 以下に脱硫する請求項1記載の燃料電池発電システム。
3. 脱硫装置により、原燃料の硫黄含有量を0.1 p p b 以下に脱硫する請求項2記載の燃料電池発電システム。
4. 脱硫装置の銅-亜鉛系脱硫剤が、銅化合物及び亜鉛化合物を用いる共沈法により調製した酸化銅-酸化亜鉛混合物を水素還元して得

られた脱硫剤、又は銅化合物、亜鉛化合物及びアルミニウム化合物を用いる共沈法により調製した酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウム混合物を水素還元して得られた脱硫剤である請求項1乃至3のいずれかに記載の燃料電池発電システム。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は燃料電池発電システムに関する。さらに詳細には、燃料極に供給される燃料ガスを改良した燃料電池発電システムに関する。

## &lt;従来の技術&gt;

従来、燃料の有する化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するシステムとして燃料電池が知られている。この燃料電池は、通常、電解質を保持した電解質層を挟んで燃料極と酸化剤極とからなる一対の多孔質電極を対向させて燃料電池を形成し、燃料極の背面に水素等の燃料ガスを接触させ、また酸化剤極の背面に空気等の酸化剤を接触させることにより、このときに生ずる電気化学

反応を利用して、上記の両極間から電気エネルギーを取り出すようにしたものである。燃料ガスと酸化剤が供給されている限り、高い変換効で電気エネルギーを取り出すことができ、また省エネルギー、環境保全等で有利なため実用化研究が活発に行われている。

この種の燃料電池においては、燃料として水素が汎用され、この水素は、通常、メタン、エタン、プロパン、ブタン、天然ガス、ナフサ、灯油、軽油、液化石油ガス(LPG)、都市ガス等の原燃料を水蒸気改質反応に付して、水素を主成分とする燃料ガスに変換することにより得られている。

上記の原燃料中の硫黄成分は、水蒸気改質触媒(例えば、Ru系触媒、Ni系触媒等)を被毒し、例えば、原燃料中の硫黄含有量が0.1ppm程度の状態であってもRu触媒又はNi触媒の表面の約90%が短時間に硫黄で覆われてしまい、触媒活性が著しく劣化する。かかる状況から、水蒸気改質反応に付される前に原燃料は脱硫反応に付される。

1は混合器3で水蒸気と混合されて水蒸気改質装置4に導入され、水蒸気改質反応により水素を主成分とする燃料ガスに変換されて排出される。排出された燃料ガスは、含有する一酸化炭素が燃料極7の触媒を被毒すること又水素への変換効率を高めるため、炭成触媒が充填された一酸化炭素変成器5に導入され、一酸化炭素は水素と二酸化炭素に変換される。一酸化炭素変成器5から排出された燃料ガスは、一部が前記の水添脱硫器2aに送られ、残りは燃料電池本体6の燃料極7に送られて燃料として使用される。燃料極7に流入した燃料ガス中の水素は、コンプレッサー8により酸化剤極10に流入している空気9中の酸素と電気化学的反応を行ない、その結果燃料ガスの一部が消費されて電気エネルギーが得られ、水が副生する。

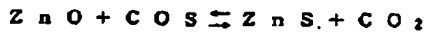
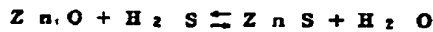
燃料極7から排出された燃料ガスは、水蒸気改質装置4のバーナー11に送られると共にコンプレッサー8より供給される空気9と合流し、バーナー11で燃焼されて、水蒸気改質装置4の加熱

従来、原燃料の水蒸気改質に先立って行われている代表的な脱硫方法は、Ni-Mo系又はCo-Mo系触媒の存在下、350~400℃にて、原燃料中の有機硫黄を水添分解した後、生成するH<sub>2</sub>Sを、350~400℃にてZnOに吸着させて除去する水添脱硫法である。

第2図は、水添脱硫法による脱硫装置及び水蒸気改質装置を有する燃料電池発電システムの代表的な例の基本的構成の概要を示すシステム図である。同図において、原燃料1は、後記一酸化炭素変成器5から導かれる水素を主成分とする燃料ガスと混合されて、水添脱硫器2aに導入される。水添脱硫器2aは、原燃料1の入口側から順に、Ni-Mo系、Co-Mo系触媒等が充填された水素添加層と、ZnO等の吸着脱硫剤が充填された吸着層とで構成される。原燃料1は加熱器で350~400℃に加熱された後、水素添加層で水素添加されて原燃料中の硫黄成分をH<sub>2</sub>Sに変換し、次いで生成したH<sub>2</sub>Sは吸着層で吸着除去され、原燃料1が脱硫される。脱硫された原燃料

源として利用される。バーナー11から排出された水蒸気を含む排ガスは、熱交換器12を経た後、凝縮器13で気水分離され、分離されたガスは排気される。また、凝集した水は給水ライン14と合流し、給水ポンプ15及び冷却水ポンプ16を経て、燃料電池本体6へ送られ、その冷却に使用される。燃料電池本体6から排出された冷却水は、熱交換器17を経て、気水分離器18に送られ、水と水蒸気に分離される。分離された水は冷却水ポンプ16を経て、燃料電池本体6の冷却に循環使用され、また水蒸気は前記混合器3に送られ、脱硫された原燃料1と混合された後、水蒸気改質装置4に送られて水蒸気改質反応に利用される。

このような燃料電池発電システムにおいては、原燃料の脱硫工程に多くの問題点がある。即ち、水添脱硫工程において、原燃料中に一定量以上の有機硫黄、特にチオフェンなどの難分解性の有機硫黄が含まれている場合には、未分解のものがスリップして、ZnOに吸着されることなく、素通りする。また、吸着脱硫に際しては、例えば、



で示される平衡のため、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{COS}$ などの量も一定値以下とはならない。特に、 $\text{H}_2\text{O}$ および $\text{CO}_2$ が存在する場合には、この傾向は著しい。さらに、装置のスタートアップ、シャットダウンなどに際して脱硫系が不安定である場合には、吸着脱硫触媒から硫黄が飛散して、原燃料中の硫黄濃度が増大することもある。従って、現在の脱硫工程は、精製後の原燃料中の硫黄濃度が数ppm乃至0.1ppmとなるようなレベルで行われており、水蒸気改質触媒の被毒を十分に抑制することはできず、燃料電池を長時間安定的に運転することができないという問題がある。

本発明は上記の従来技術の問題を解消すべく創案されたもので、燃料極に供給される燃料ガス系を改良することにより、長時間、安定的に運転することができる燃料電池発電システムを提供することを目的とする。

<課題を解決するための手段及び作用>

後述の水蒸気改質反応における水蒸気改質触媒の被毒が抑制され、触媒活性を長時間維持することができ、燃料電池の安定した運転が可能となる。

上記の構成からなる本発明において、原燃料はまず水添脱硫器で水添脱硫に付される。水添脱硫器は従来の水添脱硫器と同様に、Ni-Mo系、Co-Mo系触媒等が充填された水素添加層とZnO等の吸着脱硫剤が充填された吸着層とで構成され、水添脱硫も従来の方法と同様に行われる。

また、本発明においては、上記の水添脱硫器で脱硫された原燃料はさらに銅-亜鉛系脱硫器を用いて脱硫される。該銅-亜鉛系脱硫器に充填されている銅-亜鉛系脱硫剤としては、例えば、特願昭62-279867号及び特願昭62-279868号に開示された銅-亜鉛系脱硫剤が挙げられ、同公報には、それぞれ銅と酸化亜鉛を主成分とする脱硫剤（以下、銅-亜鉛脱硫剤という）及び銅と酸化亜鉛と酸化アルミニウムを主成分とする脱硫剤（以下、銅-亜鉛-アルミニウム脱硫剤という）が開示されている。より詳細には、これ

上記の課題を解決すべくなされた、本発明の燃料電池発電システムは、原燃料を脱硫する脱硫装置と、脱硫された原燃料を水素を主成分とする燃料ガスに改質する水蒸気改質装置とを少なくとも有する燃料電池発電システムにおいて、脱硫装置が水添脱硫器と銅-亜鉛系脱硫剤を充填した脱硫器とで構成されることを特徴とするものである。なお、本発明において、銅-亜鉛系脱硫剤とは、銅と亜鉛成分（例えば、酸化亜鉛等）とを少なくとも含有し、さらにアルミニウム成分（例えば、酸化アルミニウム等）、クロム成分（例えば、酸化クロム等）等のその他の成分を含有していてもよい脱硫剤を意味する。

本発明の燃料電池発電システムでは、原燃料は水添脱硫器により一次脱硫された後、銅-亜鉛系脱硫剤が充填された脱硫器（以下、銅-亜鉛系脱硫器という）でさらに脱硫される。該銅-亜鉛系脱硫剤は、一次脱硫された原燃料中の硫黄含有量を5ppb（硫黄として、以下同じ）以下、通常0.1ppb以下とすることができる。従って、

らの脱硫剤は次のような方法により調製される。

#### (1) 銅-亜鉛脱硫剤

銅化合物（例えば、硝酸銅、酢酸銅等）及び亜鉛化合物（例えば、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛等）を含む水溶液とアルカリ物質（例えば、炭酸ナトリウム等）の水溶液を使用して、常法による共沈法により沈澱を生じさせる。生成した沈澱を乾燥、焼成（300℃程度）して酸化銅-酸化亜鉛混合物（原子比で、通常、銅：亜鉛=1：約0.3～1.0、好ましくは1：約0.5～3、より好ましくは1：約1～2.3）を得た後、水素含有量6容量%以下、より好ましくは0.5～4容量%程度となるように不活性ガス（例えば窒素ガス等）により希釈された水素ガスの存在下に、150～300℃程度で上記混合物を還元処理する。このようにして得られた銅-亜鉛脱硫剤は、他の成分、例えば、酸化クロム等を含有していてもよい。

#### (2) 銅-亜鉛-アルミニウム脱硫剤

銅化合物（例えば、硝酸銅、酢酸銅等）、亜鉛化合物（例えば、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛等）及びア

ルミニウム化合物(例えば、硝酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム等)を含む水溶液とアルカリ物質(例えば、炭酸ナトリウム等)の水溶液を使用して、常法による共沈法により沈澱を生じさせる。生成した沈澱を乾燥、焼成(300℃程度)して、酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウム混合物(原子比で、通常、銅:亜鉛:アルミニウム=1:約0.3~10:約0.05~2、好ましくは1:約0.6~3:約0.3~1)を得た後、水素含有量6容量%以下、より好ましくは0.5~4容量%程度となるように不活性ガス(例えば、窒素ガス等)により希釈された水素ガスの存在下に、150~300℃程度で上記混合物を還元処理する。このようにして得られた銅-亜鉛-アルミニウム脱硫剤は、他の成分、例えば、酸化クロム等を含有していてもよい。

上記(1)及び(2)の方法で得られた銅-亜鉛系脱硫剤は、大きな表面積を有する微粒子状の銅が、酸化亜鉛(及び酸化アルミニウム)中に均一に分散していると同時に、酸化亜鉛(及び酸化アルミニウム)

との化学的な相互作用により高活性状態となっている。従って、これらの脱硫剤を使用すると、原燃料中の硫黄含有量を確実に5ppb以下、通常0.1ppb以下とすることができ、またチオフェン等の難分解性の硫黄化合物も確実に除去することができる。

本発明において、使用される原燃料としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、天然ガス、ナフサ、灯油、軽油、LPG、都市ガス及びこれらの混合物等が挙げられる。また、燃料電池の種類は特に限定されず、低温燃料電池(例えば、リン酸電解液燃料電池、固体高分子電解質燃料電池、超強酸電解質燃料電池、アルカリ性電解液燃料電池等)及び高温燃料電池(例えば、熔融炭酸塩燃料電池、固体酸化物電解質燃料電池等)のいずれであってもよい。

#### <実施例>

以下、実施例を示す添付図面によって、本発明を詳細に説明する。

第1図は、本発明の燃料電池発電システムの一

実施例の概略を示すシステム図であり、第2図と同一の部分には同一の符号を付して示した。同図において、脱硫装置は、水添脱硫器2aと銅-亜鉛系脱硫器2bとで構成され、この例においては、原燃料1の入口側から順に、水素添加触媒、吸着脱硫剤及び銅-亜鉛系脱硫剤が充填された脱硫管が用いられている。

第1図の発電システムにおいて、原燃料1は、一酸化炭素変成器5から導かれる水素を主成分とする燃料ガスと適宜な混合比に混合されて、水添脱硫器2aに導入される。水添脱硫器2aは、上記のように原燃料1の入口側から順に、例えば、Ni-Mo系、Co-Mo系触媒等が充填された水素添加層と、例えば、ZnO等の吸着脱硫剤が充填された吸着層とで構成される。上記の水素添加層において、原燃料1は、例えば、温度350~400℃程度、圧力0~10kg/cm<sup>2</sup>・G程度、GHSV(Gaseous Hourly Space Velocity)3000程度の条件下に水素添加される。水素添加された原燃料1は、吸着層において、例えば、温度

350~400℃程度、圧力0~10kg/cm<sup>2</sup>・G程度、GHSV1000程度の条件下で吸着脱硫され、一次脱硫が行われる。なお、上記の水素添加及び吸着脱硫の条件はこれらに限定されるものではない。

次いで、一次脱硫された原燃料1は、銅-亜鉛系脱硫器2bに導入され、更に脱硫される。銅-亜鉛系脱硫器2bにおける脱硫は、例えば、温度10~400℃程度、好ましくは150~400℃程度、圧力0~10kg/cm<sup>2</sup>・G程度、GHSV1000~5000程度にて行われるが、この条件に限定されるものではない。該脱硫器2bから排出された原燃料1は硫黄含有量が5ppb以下、通常は0.1ppb以下に脱硫されている。

新しくして脱硫された原燃料1は混合器3で水蒸気と適宜の混合比で混合された後、水蒸気改質装置4に導入され、水蒸気改質反応に付されて水素を主成分とする燃料ガスに変換される。水蒸気改質装置4は、従来の燃料電池の水蒸気改質装置と同様に、例えば、Ru触媒、Ni触媒等が充填さ

れた水蒸気改質装置が用いられる。水蒸気改質装置4から排出される水素を主成分とする燃料ガスは、従来と同様に一酸化炭素変成器5に送られ、一酸化炭素含有量を減少させると共に水素含有量が高められる。次いで、一酸化炭素変成器5から排出された燃料ガスは燃料電池本体6の燃料極7に送られ、コンプレッサ8により酸化剤極10に流入している空気9中の酸素と電気化学的反応を行ない、その結果燃料ガスの一部が消費されて電気エネルギーが得られ、水が副生する。

なお、燃料極7から排出された燃料ガスの処理（例えば、バーナー11に送り、燃焼させて水蒸気改質装置4の加熱源として利用する等）、酸化剤極10から排出された排ガスの処理、燃料電池本体6の冷却及び冷却水回路等は、従来の装置と同様である。

本発明は上記の実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で種々に変形して実施することができ、また従来公知の種々の機構を付加することができる。例えば、第1図におい

水素濃度及び排出空気の酸素濃度を調整し、燃料電池の負荷変動の調整を行なうことができる。

以下、試験例及び比較例に基づき、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら試験例に限定されるものではない。

#### 試験例1

第1図に示される燃料電池発電システムを用いて試験を行った。なお、水蒸気改質装置として、Ru触媒（Ru 2%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持）5g（かさ密度約0.8 kg/g）を充填した水蒸気改質装置（触媒層長さ約1 m）を用いた。また、脱硫装置としては、硝酸銅、硝酸亜鉛及び硝酸アルミニウムを含有する混合水溶液にアルカリ物質として炭酸ナトリウム水溶液を加え、生じた沈澱を洗浄及び濾取した後、高さ1/8インチ×直径1/8インチの大きさに打錠成型し、約400℃で焼成し、次いで該焼成体（酸化銅45%、酸化亜鉛45%、酸化アルミニウム10%）を水素2容量%を含む還元ガスを用いて、温度約200℃で還元して得られた銅-亜鉛-アルミニウム脱硫剤5

では、原燃料の入口側から順に、水素添加触媒、吸着脱硫剤及び銅-亜鉛系脱硫剤が充填された脱硫管により脱硫装置が構成されているが、脱硫装置として、水素添加触媒及び吸着脱硫剤が充填された水添脱硫器2aと銅-亜鉛系脱硫剤が充填された銅-亜鉛系脱硫器2bとを分離した形態としてもよい。また、燃料極7に供給する燃料ガス及び酸化剤極10に供給する空気9を負荷に見合せて制御する機構や、燃料極7と酸化剤極10間の差圧を検知して差圧を調整する機構が設けられていてもよく、また複数の燃料電池本体6を並列又は直列に結合してもよい。さらに燃料極7の燃料ガス供給ラインと燃料ガス排出ラインとの間に燃料再循環ファンを設けて排出された燃料ガスの一部を燃料極7に戻す機構や、酸化剤極10の空気供給ラインと空気排出ラインとの間に空気再循環ファンを設けて排出された空気の一部を酸化剤極10に戻す機構が設けられていてもよい。これらの再循環機構を設けることにより、電極反応後の反応性ガスの再利用を図ると共に排出燃料ガスの

を、市販のNi-Mo系水添脱硫触媒5g及びZnO吸着脱硫剤10gの後流側に充填した脱硫装置（脱硫層長さ約50 cm）を用いた。

原燃料として、下記第1表に示される成分からなる都市ガス13A（10 m<sup>3</sup>/h）を、約380℃に予熱した後、原燃料に対して2容量%のリサイクル改質ガス（即ち、一酸化炭素変成器からリサイクルされる燃料ガス）と共に上記脱硫装置に導入して脱硫した。脱硫されたガスを、S/C（原燃料炭化水素中の炭素1モル当りの水蒸気のモル数）= 3.3、反応温度450℃（入口）及び665℃（出口）、反応圧力0.2 kg/cm<sup>2</sup>・Gの条件下に水蒸気改質反応に付した。水蒸気改質された燃料ガスは、一酸化炭素変成器を経て、燃料電池本体の燃料極に導き、酸化剤極に導入された空気中の酸素と反応させて、電気エネルギーを取り出した。

上記の試験において、脱硫装置出口のガス中の硫黄含有量を経時的に測定したが、2000時間経過後も硫黄含有量は0.1 ppm以下であった。

また、水蒸気改質触媒は、2000時間経過後においても触媒活性の劣化は認められず、反応開始直後と同様な活性を維持しており、燃料電池は正常に作動した。

第 1 表

メタン	85.9容量%
エタン	8.1容量%
プロパン	3.7容量%
ブタン	1.3容量%
付臭剤 ジメチルスルフィド	3 mg-S/Nm <sup>3</sup>
イブチルメルカプタン	2 mg-S/Nm <sup>3</sup>

## 比較例 1

試験例1の銅-亜鉛-アルミニウム脱硫剤の代わりに、市販のZnO吸着脱硫剤を同量充填した脱硫装置を用いる以外は、試験例1と同様である燃料電池発電装置を用いて、試験例1と同様な試験を行った。

その結果、反応開始直後の脱硫装置出口のガスの硫黄含有量は、0.2ppmであり、その後もほぼ変わらなかったが、500時間経過後から改

様の試験を行った。

その結果、反応開始直後の脱硫装置出口のガスの硫黄含有量は、0.4ppmであり、その後もほぼ変わらなかったが、200時間経過後から改質装置の出口で原料炭化水素のスリップが増大し、燃料電池の電気出力が低下し始め、やがて装置を停止せざるをえなくなった。このとき改質触媒はほぼ完全に劣化していた。

## 試験例 3

原燃料として、LPG（硫黄含有量5ppm）10ℓ/hを気化し、380℃に予熱した後、原燃料に対して2容量%のリサイクル改質ガスと共に試験例1と同様の脱硫装置に導入して脱硫した。脱硫したガスを試験例1と同様に水蒸気改質反応に付し、燃料電池を作動させた。

上記の試験において、脱硫装置出口のガス中の硫黄含有量を経時的に測定したが、2000時間経過後も硫黄含有量は0.1ppb以下であった。また、水蒸気改質触媒は、2000時間経過後においても触媒活性の劣化は認められず、反応開始

直後の出口でメタンのスリップが増大し、燃料電池の電気出力が低下し始め、やがて、装置を停止せざるをえなくなった。このとき改質触媒はほぼ完全に劣化していた。

## 試験例 2

原燃料として、フルレンジナフサ（硫黄含有量100ppm）10ℓ/hを気化し、380℃に予熱した後、原燃料に対して2容量%のリサイクル改質ガスと共に試験例1と同様の脱硫装置に導入して脱硫した。脱硫したガスを試験例1と同様に水蒸気改質反応に付し、燃料電池を作動させた。

上記の試験において、脱硫装置出口のガス中の硫黄含有量を経時的に測定したが、2000時間経過後も硫黄含有量は0.1ppb以下であった。また、水蒸気改質触媒は、2000時間経過後においても触媒活性の劣化は認められず、反応開始直後と同様な活性を維持しており、燃料電池は正常に作動した。

## 比較例 2

比較例1と同様の装置を用いて、試験例2と同

直後と同様な活性を維持しており、燃料電池は正常に作動した。

## 比較例 3

比較例1と同様の装置を用いて、試験例3と同様の試験を行った。

その結果、反応開始直後の脱硫装置出口のガスの硫黄含有量は、0.2ppmであり、その後もほぼ変わらなかったが、500時間経過後から改質装置の出口で原料炭化水素のスリップが増大し、燃料電池の電気出力が低下し始め、やがて装置を停止せざるをえなくなった。このとき改質触媒はほぼ完全に劣化していた。

## 試験例 4

試験例1において、脱硫装置に充填する銅-亜鉛系脱硫剤として、硝酸銅及び硝酸亜鉛を含有する混合水溶液にアルカリ物質として炭酸ナトリウム水溶液を加え、生じた沈澱を洗浄及び濾取した後、高さ1/8インチ×直径1/8インチの大きさに打錠成型し、約300℃で焼成し、次いで、該焼成体〔銅：亜鉛＝約1：1（原子比）〕を、



水素2容量%を含む窒素ガスを用いて、温度約2700℃で還元処理して得られた銅-亜鉛脱硫剤を用いて、試験例1と同様な試験を行った。

その結果、試験例1と同様に、脱硫装置出口ガス中の硫黄含有量を0.1ppb以下に脱硫でき、水蒸気改質触媒の劣化を抑制することができることが判明し、また燃料電池は正常に作動した。

#### ＜発明の効果＞

本発明の燃料電池発電システムによれば、下記の効果を奏することができる。

- (1) 脱硫性能に優れた脱硫装置が用いられ、特に気体燃料中の難分解性有機硫黄に対しても高い脱硫効果を示すので、原燃料は高度に脱硫された後水蒸気改質反応に付される。従って、水蒸気改質触媒の劣化が防止され、燃料電池を長時間、安定的に運転することができ、水蒸気改質触媒コストの低減が図れると共に装置の小型化が可能となる。
- (2) 水蒸気改質触媒が高活性を長時間維持することができるので、高SV運転が可能で装置の小型化及び触媒コストの低減が図れる。また、低S/C

運転が可能となり、熱効率、発電効率等の向上に寄与することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の燃料電池発電システムの一実施例の概要を示すシステム図、

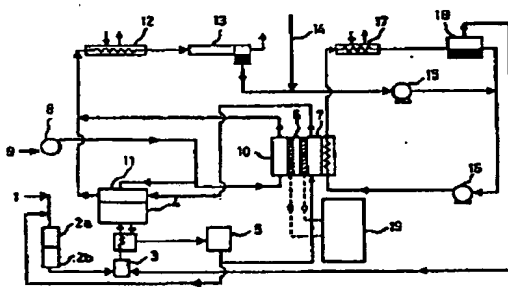
第2図は、従来の燃料電池発電システムの概要を示すシステム図である。

- |             |            |
|-------------|------------|
| 1…原燃料       | 2a…水添脱硫器   |
| 2b…銅-亜鉛系脱硫器 | 3…混合器      |
| 4…水蒸気改質装置   | 5…一酸化炭素変成器 |
| 6…燃料電池本体    | 7…燃料極      |
| 8…コンプレッサー   | 9…空気       |
| 10…酸化剤極     | 11…バーナー    |
| 12…熱交換器     | 13…凝縮器     |
| 14…給水ライン    | 15…給水ポンプ   |
| 16…冷却水ポンプ   | 17…熱交換器    |
| 18…気水分離器    | 19…電気負荷    |

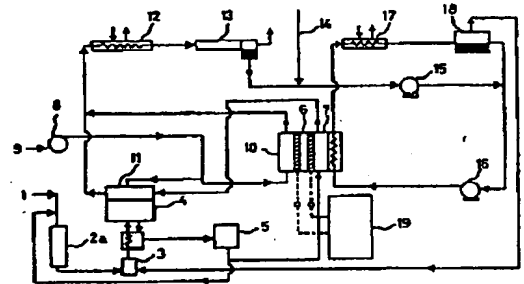
特許出願人 大阪瓦斯株式会社  
代理人 弁理士 廣瀬孝英



第 1 図



第 2 図



第1頁の続き

⑤Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

B 01 J 20/02  
H 01 M 8/06B 6939-4G  
R 9062-5H

⑥発明者 一本松 正道 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号 大阪瓦斯株式  
会社内

手続補正書(自発)

平成2年8月10日

特許庁長官 植松 敏 殿



## 1. 事件の表示

平成1年特許願第123575号

## 2. 発明の名称

燃料電池発電システム

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市中央区平野町四丁目1番2号

名称 (028) 大阪瓦斯株式会社

代表者 大西正文

## 4. 代理人

住所 大阪市北区西天満5丁目13番3号

高橋ビル北3号館6階(06)815-8021

氏名 (8548) 弁護士 廣瀬 孝 美



## 5. 補正により増加する請求項の数

なし

## 6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

2, 8, 13

## 7. 補正の内容

①明細書第4頁第16行の「原燃料1は加熱器で」を、

「一酸化炭素変成器5を出た燃料ガスの一部と混合された原燃料1は加熱器(図示せず)で」と訂正する。

②同第12頁第10行～第14行の「また、燃料電池の種類は～～～電解液燃料電池等)」を、「また、酸化剤極に供給される酸化剤としては、例えば、酸素、空気、圧縮空気、富酸素化空気等が挙げられる。本発明の適用される燃料電池の種類は特に限定されず、低温燃料電池(例えば、リン酸電解液燃料電池、固体高分子電解質燃料電池、超強酸電解質燃料電池等)」と訂正する。

③同第17頁第2行の「ことができる。」を、「ことができる。なお、電気負荷19の負荷形態に応じて、電池と負荷との間にインバーターを設けてもよい。」と訂正する。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第1区分  
 【発行日】平成10年(1998)9月8日

【公開番号】特開平2-302302  
 【公開日】平成2年(1990)12月14日  
 【年通号数】公開特許公報2-3024  
 【出願番号】特願平1-123575  
 【国際特許分類第6版】

C01B 3/38  
 B01D 53/14  
 B01J 20/02  
 H01M 8/06

【FI】

C01B 3/38  
 B01D 53/14 A  
 B01J 20/02 B  
 H01M 8/06 G

## 手続補正書

平成 8 年 12 月 20 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成01年特許第123575号



2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 大阪瓦斯株式会社

3. 代理人

住所 〒549  
 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル  
 青山特許事務所  
 電話(06)949-1261  
 FAX (06)949-0261

氏名 弁護士 (0214) 青山 浩



4. 通知書の日付

平成8年1月14日(発送日)

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄および  
 「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

(1)明細書の特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

(2)同、第3頁下から第2行、第12頁第3行および第14頁第13行に「5  
 p p b」とあるのを、「1 p p b」と訂正する。

(3)同、第8頁最下行、第12頁第4行、第14頁第14行、第18頁最下行、  
 第20頁第14行、第21頁下から第3行、第23頁第5行に「0. 1 p p b」と  
 あるのを、「0. -1 vol. p p b」と訂正する。

以上

【別 紙】

特許請求の範囲

1. 原燃料を脱硫する脱硫装置と脱硫された原燃料を水素主成分の燃料ガスに改質する水素気液改質装置とを少なくとも有する燃料電池発電システムにおいて、脱硫装置が水素脱硫剤と銅-亜鉛系脱硫剤を充填した脱硫塔とで構成されることを特徴とする燃料電池発電システム。

2. 脱硫装置により、原燃料の硫黄含有量を  $1 \text{ vol. ppm}$  以下に脱硫する請求項1記載の燃料電池発電システム。

3. 脱硫装置により、原燃料の硫黄含有量を  $0.1 \text{ vol. ppm}$  以下に脱硫する請求項2記載の燃料電池発電システム。

4. 脱硫装置の銅-亜鉛系脱硫剤が、銅化合物及び亜鉛化合物を用いる共沈法により調製した酸化銅-酸化亜鉛混合物を水素還元して得られた脱硫剤、又は銅化合物、亜鉛化合物及びアルミニウム化合物を用いる共沈法により調製した酸化銅-酸化亜鉛-酸化アルミニウム混合物を水素還元して得られた脱硫剤である請求項1乃至3のいずれかに記載の燃料電池発電システム。

IDS-2

**DERWENT-** 1990-375914  
**ACC-NO:**  
**DERWENT-** 200032  
**WEEK:**

*COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Fuel cell power generation system - from fuels  
desulphurised by copper-zinc desulphurising agent

**INVENTOR:** IPPOMMATSU, M; MASUDA, M ; OKADA, O ; TABATA, T ; TAKAMI, S

**PATENT-ASSIGNEE:** OSAKA GAS CO LTD[OSAG]

**PRIORITY-** 1989JP-0125771 (May 18, 1989) , 1989JP-0123575 (May 16,  
**DATA:** 1989) , 1989JP-0123420 (May 17, 1989) , 1998JP-0243336  
(May 17, 1989)

**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
WO 9014305 A	November 29, 1990	N/A	041	N/A
JP 3050850 B2	June 12, 2000	N/A	006	C01B 003/38
<u>JP 02302302</u> A	December 14, 1990	N/A	000	N/A
JP 02302303 A	December 14, 1990	N/A	000	N/A
JP 02307803 A	December 21, 1990	N/A	000	N/A
EP 427869 A	May 22, 1991	N/A	000	N/A
<u>US 5302470</u> A	April 12, 1994	N/A	013	H01M 008/06
EP 427869 B1	May 4, 1994	E	021	C01B 003/38
DE 69008669 E	June 9, 1994	N/A	000	C01B 003/38
EP 427869 A4	May 6, 1992	N/A	000	N/A
JP 2765950 B2	June 18, 1998	N/A	006	H01M 008/06
JP 2828661 B2	November 25, 1998	N/A	009	C01B 003/38
JP 11139803 A	May 25, 1999	N/A	006	C01B 003/38
CA 2033064 C	August 31, 1999	E	000	C01B 003/40
JP 2993507 B2	December 20, 1999	N/A	006	C01B 003/38

**DESIGNATED-** CA US AT BE CH DE DK ES FR GB IT LU NL SE BE DE FR GB  
**STATES:** IT NL BE DE DK FR GB IT NL

**CITED-** JP 63055102; EP 320979 ; US 4455286 ; US 4816353 ; JP  
**DOCUMENTS:** 48004314

**APPLICATION-DATA:**

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 3050850B2	Div ex	1989JP-0123420	May 17, 1989
JP 3050850B2	N/A	1998JP-0243336	May 17, 1989
JP 3050850B2	Previous Publ.	JP 11139803	N/A
JP 02302302A	N/A	1989JP-0123575	May 16, 1989
JP 02302303A	N/A	1989JP-0123420	May 17, 1989
JP 02307803A	N/A	1989JP-0125771	May 18, 1989
EP 427869A	N/A	1990EP-0907417	May 15, 1990
US 5302470A	Cont of	1990US-0635509	June 15, 1990
US 5302470A	N/A	1992US-0921596	July 31, 1992
EP 427869B1	N/A	1990EP-0907417	May 15, 1990
EP 427869B1	N/A	1990WO-JP00607	May 15, 1990
EP 427869B1	Based on	WO 9014305	N/A
DE 69008669E	N/A	1990DE-0608669	May 15, 1990
DE 69008669E	N/A	1990EP-0907417	May 15, 1990
DE 69008669E	N/A	1990WO-JP00607	May 15, 1990
DE 69008669E	Based on	EP 427869	N/A
DE 69008669E	Based on	WO 9014305	N/A
EP 427869A4	N/A	1990EP-0907417	N/A
JP 2765950B2	N/A	1989JP-0123575	May 16, 1989
JP 2765950B2	Previous Publ.	JP 2302302	N/A
JP 2828661B2	N/A	1989JP-0125771	May 18, 1989
JP 2828661B2	Previous Publ.	JP 2307803	N/A
JP 11139803A	Div ex	1989JP-0123420	May 17, 1989
JP 11139803A	N/A	1998JP-0243336	May 17, 1989
CA 2033064C	N/A	1990CA-2033064	May 15, 1990
CA 2033064C	N/A	1990WO-JP00607	May 15, 1990
CA 2033064C	Based on	WO 9014305	N/A
JP 2993507B2	N/A	1989JP-0123420	May 17, 1989
JP 2993507B2	Previous Publ.	JP 2302303	N/A

**INT-CL** B01D053/14, B01D053/52 , B01J020/02 , B01J020/06 ,  
**(IPC):** B01J023/46 , B01J023/80 , C01B003/38 , C01B003/40 ,  
 H01M008/06

**ABSTRACTED-PUB-NO:** EP 427869B

**BASIC-ABSTRACT:**

A fuel cell power generation system uses fuel gas which contains hydrogen as a main component and is obtd. by desulphurising starting

fuels such as naphtha, LPG, town gas, etc., and subjecting the resulting gas to steam reformation and a method of producing the fuel gas. The starting fuels are desulphurised by use of a copper-zinc desulphurising agent.

USE/ADVANTAGE - The starting fuels are highly desulphurised to prevent degradation of the steam reforming catalyst. As a result, the fuel cell can be operated stably for a long period of time, and since S/C (the molar number of steam per mol of carbon of hydrocarbons in the starting fuel) can be reduced during the steam reformation, the hydrogen content in the fuel gas and hence power generation efficiency can be imoroved.

**ABSTRACTED-PUB-NO:** US 5302470A

**EQUIVALENT-ABSTRACTS:**

A fuel cell power generation system comprising: a desulphurising unit for desulphurising a raw fuel material; a fuel reforming section for converting the desulphurised raw fuel material by steam reforming reaction into a fuel gas which consists mainly of hydrogen and in turn, is fed to the fuel electrode of a fuel cell; an oxidant feeding section for feeding an amount of oxygen (air) to the oxidant electrode of the fuel cell; and a fuel cell unit for generating electricity by an electrochemical reaction between hydrogen from the fuel gas and oxygen, characterised in that said desulphurising unit has at least a copper/zinc desulphurisation reactor.

A fuel cell power generation system desulphurises raw fuel and steam reforms (4) it to give fuel gas consisting mainly of hydrogen, then feeds this and an oxidant (9) to a fuel cell (6). The desulphuriser (2b) contains an agent with copper and zinc components and reduces the sulphur content of the fuel to 5 ppb, pref. 0.1 ppb, or less.

The desulphuriser may comprise a single Cu/Zn reactor, or this may be combined with a hydrogenation or adsorption desulphurisation reactor. The raw fuel is pref. methane, ethane, propane, butane, natural gas, naphtha, kerosine, gas oil, liq. propane and/or towns gas.

ADVANTAGE - Prevents deterioration of steam reforming catalyst so that steady long-term operation can be ensured.

WO 9014305A

**CHOSEN-** Dwg.1/4 Dwg.2/4 Dwg.2/4  
**DRAWING:**

**TITLE-TERMS:** FUEL CELL POWER GENERATE SYSTEM FUEL DESULPHURISE COPPER  
ZINC DESULPHURISE AGENT

**DERWENT-CLASS:** H04 L03 X16

**CPI-CODES:** H06-A; L03-E04;

**EPI-CODES:** X16-C;

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** C1990-163742

**Non-CPI Secondary Accession Numbers:** N1990-286517



**PAT-NO:** JP402302302A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 02302302 A  
**TITLE:** POWER GENERATION SYSTEM OF FUEL CELL  
**PUBN-DATE:** December 14, 1990

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
OKADA, OSAMU	
TABATA, TAKESHI	
MASUDA, MASATAKA	
TAKAMI, SUSUMU	
IPPONMATSU, MASAMICHI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
OSAKA GAS CO LTD N/A	

**APPL-NO:** JP01123575  
**APPL-DATE:** May 16, 1989

**INT-CL** C01B003/34 , B01D053/14 , B01D053/34 , B01J020/02 ,  
**(IPC) :** H01M008/06

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To prevent deterioration of water vapor-improved catalyst and make possible to operate cell for a long period of time by highly desulfurizing sulfur in fuel gas supplied into a fuel electrode of a fuel cell in a desulfurizer filled with Cu-Zn based desulfurizing agent and a hydrogenated desulfurizer.

**CONSTITUTION:** The objective power generation system of fuel cell is composed of a desulfurizer desulfurizing raw fuel 1 and a improving device 4 with water vapor improving-desulfurized raw fuel to fuel gas mainly containing hydrogen, etc. Said desulfurizer is composed of a hydrogenated desulfurizer 2a and a desulfurizer 2b filled with Cu-Zn based desulfurizing agent. Then sulfur content of raw fuel highly desulfurized by the desulfurizer is made to be  $\leq 5$ ppb.

**COPYRIGHT:** (C)1990,JPO&Japio